

Composition for an organic coating used as lacquer, film or primer for coil coating process, contains boron carbide, silicon carbide or a transition element or lanthanide compound

Publication number: DE10058018

Publication date: 2002-05-29

Inventor: MARTEN ANITA (DE)

Applicant: DAIMLER CHRYSLER AG (DE)

Classification:

- International: C08K3/14; C09D5/00; C09D5/24; C09D5/46; C08K3/00; C09D5/00; C09D5/24; C09D5/46; (IPC1-7): C09D5/08; C08K3/08; C08K3/34; C08K3/38; C09D5/24; C09D5/46; C23F15/00

- European: C08K3/14; C09D5/00B; C09D5/24

Application number: DE20001058018 20001123

Priority number(s): DE20001058018 20001123

Also published as:



US7022175 (B2)

US2002088373 (A1)

Report a data error here

Abstract of DE10058018

Composition for an organic coating contains particles of boron carbide and/or silicon carbide and/or a compound of transition elements and/or lanthanides. The electrical conductivity in the metal region (sigma) is 100-10,000,000 l/ Ohm .cm.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The instant invention concerns an output mixture for a later organic coating in accordance with the preamble claim of the 1, like it bspw. from the genericformed taken as a basis DE 197 48 764 A1 follows to be familiar.

From the taken as a basis DE 197 48 764 A1 an output mixture is known to the preparation of weldable organic Coil of coating. The output mixture exhibits 40 and 70% zinc and/or aluminium and/or graphite and/or molybdenum disulfide and/or soot and/or Eisenphosphid beside the normal organic constituents, which form late bottom cure and/or mutual crosslinking the matrix of the coating, as auxiliary pigments in amounts between. The auxiliary pigments serve at least z. T. zur Verbesserung bzw. to the implementation of an electrical conductivity of the output mixture, whereby is only possible one with this output mixture a Coil coatingmethod.

With this in the metalworking industry used methods the output mixture on a substrate, a preferred broad strip, an applied and a cured becomes in particular, whereby this is then pre-coated. Thus are bspw. in the automotive manufacture saving of procedure and purification steps possible, since it can concern with the coating a corrosion protection primer, by that the pretreated sheet, z. B. from steel, galvanized and/or different pretreated steel or from aluminium before corrosion protected is. The desired pre-coated sheet metal parts are added deformed, stamped, the obtained parts by means of various methods such as a welding, sticking, rivets, flanges and subsequent added part, for example a vehicle body or parts of it, the other coating supplied.

However taken must become with an output mixture in accordance with the DE 197 48 764 A1 in purchase that the addition of Eisenphosphid carries the danger of the phosphane development (PH₃), with not insignificant toxicity, in case of from hydrolysis and combustion in itself and Eisenphosphid besides a not insignificant cost price assigned becomes. Furthermore the danger of a hydrolysis always exists with the use of pollution free water as solvent.

Object of the invention is it to develop the before-known output mixture further going by that with a Coil coating can become methods aqueous based or at least aqueous of binder system used.

The object becomes 1 dissolved by an output mixture with the features of the claim. By at least partial replacement of the auxiliary pigments by the stressed auxiliary particles, known from the genericformed writing, are the disadvantages specified above at least reduced and in particular eliminated.

Furthermore the stressed auxiliary particles are toxicological less precarious and exhibit also a significant more stable and thus better, mostly even metallic conductivity behavior. With some the stressed auxiliary particle those is simultaneous presence of a unedlen metal, in particular zinc, for the adjustment of the anticorrosion properties of the later according to invention coating of advantage, with others, prepared from the output mixture, in addition, dispensable, over both concerning electrical guidance abilities and concerning anticorrosion effect to the required and/or. at least to arrive comparable results. Unedle metallic conductors are usually inclined to the oxide training, which goes with the formation from elevated transition resistances. This leads - depending upon the training degree of the oxide - to the decrease of the guidance ability and to undefined variations in the guidance ability and thus in particular to reduced process safety when welding. Favourably therefore the sole application of a compound, those, is without addition of a unedlen metallic conductor, the required requirements satisfied, whereby the process safety becomes inevitable elevated. This claim can become with the instant invention with favorable embodiment satisfied.

The other no toxic gases develop as with the known use of Phosphiden when welding according to invention a sheet metal coated with the output mixture.

For the auxiliary particles beside the compounds boron carbide and silicon carbide for the here present range of applications the transition elements irons, manganese, zirconium, titanium, vanadium, tungsten, and molybdenum and for example the element cerium come as members of the Lathanreihe, in various, preferred low oxidation states, in various compounds, which are preferred oxides, Silicide, carbides and Boride, into question.

Many of these compounds step also as conductive alloys (like z. B. Iron titanium oxide) or mixed in various oxidation states on (z. B. Fe₃O₄). In addition favourable mixtures of the compounds mentioned can become among themselves and/or favourably mixtures with zinc powder used. In addition, zinc offers additional cathodic protection already apart from electrical guidance abilities regarding corrosion attack with relative small auxiliary quantities and is relative inexpensive, exhibits the aforementioned disadvantages.

Some the compounds mentioned exhibit even an excellent good guidance ability in the metallic range, even still with particle sizes within the range of or small 1 μ m, embedded into a non conductive, for example polymer matrix, as long as the Perkolation is the conductive particle among themselves ensured or the coating with particle sizes in the range of the desired layer thickness at least in a direction with the carrier electrical through-connected.

General one must become a relative high proportion at auxiliary particles added, if the Perkolation should be the auxiliary particle in the finished coating ensured, orientation-moderate lies the portion of bonding agents auxiliary

particles for example within the range of 1: 2 or 1: 3, whereby these numerical values become much affected by density and particle size the used auxiliary particle or the particle mixture, in addition, strong by the bonding agent.

A negative influence, the comparable oxide training with the unedleren metallic conductors, which to high transition resistances and heavy controllable conductance fluctuations leads, is to be observed with the electrical conductive connections favourably not. For an uniform coating the auxiliary particles must become however good into the bonding agent incorporated, D. h. it becomes a to a large extent complete wrapping auxiliary particles with lacquer resin desired, whereby the bonding agent exhibits generally a high impedance character, the what inevitably always with general significant low located guidance abilities the coating into comparison the conductivity of the auxiliary particles alone goes. From this the desire results itself after as high electrical a guidance ability of the used auxiliary particles as possible, there this property direct favorable on the feasibility of high-conductive and thus z. B. weldable coatings affects. Since the electric resistance increases in known manner with rising layer thickness, likewise with coatings, becomes finally by use of high-conductive auxiliary particles larger layer thickness than so far with a predetermined resistance maximum limit value realizable. The possibility to increase the layer thickness can affect then for example favorable with the coating achievable the corrosion protection or as saving possibility with other process steps.

Corresponding one can affect itself favorable, if the used bonding agent exhibits not high impedance-insulative but an electrical intrinsic conductivity.

Small particle sizes lead to a larger number at contact points with the Perkolation and compared with larger particle sizes to a higher electric resistance of the finished coating. There on the other hand the particle size maximum in the range of the desired layer thickness to lie knows and, in order to avoid a settling of the auxiliary particles in the coating solution, tendentious rather low adjusted become must, lies the possible bandwidth of the particle size on the hand. Also from this large interest at as high electrical a guidance ability of the used auxiliary particles as possible results.

Further tendentious interest at auxiliary particles with as low a density as possible and thus higher volume exists with same weights in the coating solution. Perkolation takes place then earlier, while a settling of the auxiliary particles occurs favourably delayed with same particle size against it. In addition, weight-related, less at auxiliary particles processed, which influences economic like ecological, becomes both on material procurement and on the weight of the finished coating, which enters finally weight of the finished body favourably. Additional one shifts the weight ratio bonding agent to conductivity auxiliary particles the corresponding density and particle size of the auxiliary particles in favor of the bonding agent.

For body production a relative high electrical conductivity of the coating required, those, is apart from guarantee of the desired corrosion protection in accordance with state of the art to the resistance welding, when minimum requirement for a Coil coating understood becomes. For other applications, e.g. Coatings or parts against it a smaller electrical guidance ability can be sufficient or even desired.

Other important criteria are the environmental compatibility, the Sicherstellung of the chemical stability with the respective use conditions, economic like ecological considerations and other one. All the requirements mentioned can become favourable with the instant invention achieved.

The used coating solutions for Coil Coating applications work probable only in binder systems the hardly aqueous designed to be can. Additions such as zinc aluminium or Eisenphosphid would be the otherwise pH-dependent hydrolysis, oxidation or other chemical attacks exposed, which they could hardly oppose. Bottom stressed auxiliary particles find itself against it fabrics, who are compatible also with aqueous or aqueous coating solution, which can be neutral, acidic or alkaline designed. Since they are chemical very inert, they do not become also changed in case of a corrosion attack, D. h. they affect in the sense of hardly support the course of the corrosion, influence perhaps positive, in the sense of a diffusion barrier. As bonding agents aqueous based therefore comes like aqueous systems into question for the auxiliary particles mentioned both organic and. In the sense of an ecological like economic solution however the clear aqueous systems the advantage must become given. To that extent the application is not the auxiliary particle for example in compound with in the DE 100 24 256,1 described bonding agents to recommend however by any means on it limited.

Meaningful embodiments of the invention are more removable the remaining claims. Im übrigen sind unterschiedliche Ausgangsgemenge in den nachfolgenden Beispielen angegeben.

Examples

Example 1

15 g in the water/solvent mixture dilutable novolak, (company Bakelite)

1.2 g hexamethylenetetramine alternative Resol, alternative Resol/Novolakgemisch, alternative other bonding agent
45 g MoO₂, alternative 15 g MoO₂ and 30 g zinc powders supplemented becomes with water/solvent mixture on 100 g.

Example 2

15 g in the water/solvent mixture dilutable novolak, (company Bakelite)

1.2 g hexamethylenetetramine alternative Resol, alternative Resol/Novolakgemisch, alternative other bonding agent
45 g MoSi₂, alternative 15 g MoSi₂ and 30 g zinc powders supplemented becomes with water/solvent mixture on 100 g.

Example 3

15 g in the water/solvent mixture dilutable novolak, (company Bakelite)

1.2 g hexamethylenetetramine alternative Resol, alternative Resol/Novolakgemisch, alternative other bonding agent
45 g mobilization, alternative 15 g mobilization and 30 g zinc powders supplemented becomes with water/solvent mixture on 100 g.

Example 4

15 g in the water/solvent mixture dilutable novolak, (company Bakelite)
1.2 g hexamethylenetetramine alternative Resol, alternative Resol/Novolakgemisch, alternative other bonding agent
45 g MoB₂, alternative 15 g MoB₂ and 30 g zinc powders supplemented becomes with water/solvent mixture on 100 g.

Example 5

15 g in the water/solvent mixture dilutable novolak, (company Bakelite)
1.2 g hexamethylenetetramine alternative Resol, alternative Resol/Novolakgemisch, alternative other bonding agent
45 g Mo₂C, alternative 15 g Mo₂C and 30 g zinc powders supplemented becomes with water/solvent mixture on 100 g.

Example 6

15 g in the water/solvent mixture dilutable novolak, (company Bakelite)
1.2 g hexamethylenetetramine alternative Resol, alternative Resol/Novolakgemisch, alternative other bonding agent
45 g TiSi₂, alternative 15 g TiSi₂ and 30 g zinc powders supplemented becomes with water/solvent mixture on 100 g.

Example 7

15 g in the water/solvent mixture dilutable novolak, (company Bakelite)
1.2 g hexamethylenetetramine alternative Resol, alternative Resol/Novolakgemisch, alternative other bonding agent
45 g TiB₂, alternative 15 g TiB₂ and 30 g zinc powders supplemented becomes with water/solvent mixture on 100 g.

Example 8

15 g in the water/solvent mixture dilutable novolak, (company Bakelite)
1.2 g hexamethylenetetramine alternative Resol, alternative Resol/Novolakgemisch, alternative other bonding agent
45 g Fe₂B, alternative 15 g Fe₂B and 30 g zinc powders supplemented becomes with water/solvent mixture on 100 g.

Example 9

15 g in the water/solvent mixture dilutable novolak, (company Bakelite)
1.2 g hexamethylenetetramine alternative Resol, alternative Resol/Novolakgemisch, alternative other bonding agent
45 g Fe₂B, alternative 15 g Fe₂B and 30 g zinc powders supplemented becomes with water/solvent mixture on 100 g.

Example 10

15 g in the water/solvent mixture dilutable novolak, (company Bakelite)
1.2 g hexamethylenetetramine alternative Resol, alternative Resol/Novolakgemisch, alternative other bonding agent
5 g TiO, alternative 15 g TiO and 30 g zinc powders supplemented becomes with water/solvent mixture on 100 g.

The respective output mixture became thermal cured with blade equipment on sample sheet metals in varying layer thickness applied and. Subsequent one became the electric resistance by sheet and coating certain. The measurement of the electrical conductivity became measured with electrodes, whose support surfaces exhibited the dimensions of the electrodes, how they become used with an electrical spot welding.

Here found became that become satisfied with according to invention the coatings prepared from the output mixtures the requirements placed with an electrical spot welding.

Depending upon conductivity, size and density the used auxiliary particle and type of the bonding agent, viscosity of the coating solution and the ratio auxiliary particle to bonding agent portion can become various layer thickness up to reaching the limit realized. The layer thickness attainable with a certain required resistance maximum value lay within the range of 1 up to values over 20 μ M.

Comparative measurements at coatings in accordance with the state of the art the achieved resistance maximum value often already with smaller layer thickness.

The used auxiliary particles are naturally going by selected that they are sufficient for the economic aspects and the needs of the respective application and/or. optimized properties, as bspw. Particle size, concentration, chemical resistance, electrical guidance ability, density and/or other one, imparted get.

Furthermore it is to be co-ordinated the convenient used coating solution (bonding agent and formulation) with the auxiliary particles and the application with certain properties, coming to the application, and/or. to optimize, so that it and the finished coating concerning their chemical, physical, economic and/or ecological properties as favourably as possible the requirement satisfied placed in each case.

Further favorable-proves the viscosity of the coating solution, the density and the size becomes the auxiliary particle, the chemical and physical properties of bonding agent and auxiliary particles, the ratio auxiliary particle to bonding agent, and the desired layer thickness of the finished coating regarding the respective application favourably one on the other tuned.

For the application in the Coil coatingrange as high an intrinsic conductivity as possible particle size and corrosion resistance on the respective carrier materials, with as low density and a concentration as possible becomes the auxiliary particle desired. The formulation of bonding agent is favourable-proves so designed is that the finished, as thin, uniform and nonporous a coating a maximum adhesion also with extreme deformation and loading with auxiliary particles, with good corrosion resistance as possible and/or. minimum transmittance on the various carrier materials in various Mediums and environmental conditions exhibits. In particular this applies before the background of a stable technology and a sufficient consideration of aspects of environmental protection.

In advantageous manner the invention can become also on the preparation of conductive plastic parts applied.



Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Output mixture for a later organic coating such as varnishes, films, primers or such. in particular for a Coil coatingmethod, with which the output mixture is pre-coated on a substrate, a preferred broad strip, an applied and a this thereby, thus characterized, that the output mixture exhibits boron carbide and/or silicon carbide and/or compounds of transition elements and/or lanthanides as auxiliary particle, their electrical conductivity preferred in the metallic range ($\sigma > 10 < 2 > 1 / \text{OMEGA cm}$ to $\sigma < 10 < 7 > 1 / \text{OMEGA cm}$) disposed is and that the auxiliary particles with the later coating at least in a direction in space a continuous physical compound exhibit.
2. Output mixture according to claim 1, characterised in that the transition element iron and/or manganese and/or zirconium and/or titanium and/or molybdenum and/or vanadium and/or tungsten in preferred low oxidation states is.
3. Output mixture according to claim 1, characterised in that the lanthanide cerium is.
4. Output mixtures according to claim 2 or 3, characterised in that the auxiliary particles of oxides and/or carbides and/or Silicide and/or Boride and/or combinations and/or alloys from it are.
5. Output mixture according to claim 1, characterised in that the output mixture unedele metals in elemental state, preferred zinc and/or aluminium to exhibit can.



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 58 018 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 58 018.1
㉑ Anmeldetag: 23. 11. 2000
㉒ Offenlegungstag: 29. 5. 2002

⑥ Int. Cl.⁷:
C 09 D 5/08
C 09 D 5/46
C 09 D 5/24
C 08 K 3/38
C 08 K 3/34
C 08 K 3/08
C 23 F 15/00

DE 100 58 018 A 1

⑦ Anmelder:
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

⑦ Erfinder:
Marten, Anita, Dipl.-Ing. (FH), 89134 Blaustein, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

④ Ausgangsmenge für eine spätere organische Beschichtung

⑤ Die Erfindung betrifft ein Ausgangsgemenge für eine spätere organische Beschichtung wie Lacke, Folien, Grundierungen oder dgl. insbesondere für ein coil-Coating-Verfahren, bei dem das Ausgangsgemenge auf ein Substrat, bevorzugt ein Bandblech, aufgetragen und dieses dadurch vorbeschichtet wird. Das Ausgangsgemenge weist als Zusatzpartikel Borcarbid und/oder Siliziumcarbid und/oder Verbindungen von Übergangselementen oder Lanthaniden auf, deren elektrische Leitfähigkeit im metallischen Bereich ($\sigma > 10^2 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ und $< 10^7 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$) angeordnet ist, wobei die Zusatzpartikel bei der späteren Beschichtung zumindest in einer Raumrichtung eine durchgehende körperliche Verbindung aufweisen.

DE 100 58 018 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Ausgangsgemenge für eine spätere organische Beschichtung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1, wie sie bspw. aus der gattungsbildend zugrundegelegten DE 197 48 764 A1 als bekannt hervorgeht.

[0002] Aus der zugrundegelegten DE 197 48 764 A1 ist ein Ausgangsgemenge zur Herstellung von schweißbaren organischen Coil Coatings bekannt. Das Ausgangsgemenge weist neben den normalen organischen Bestandteilen, die später unter Aushärtung und/oder gegenseitiger Vernetzung die Matrix der Beschichtung bilden, als Zusatzpigmente in Mengen zwischen 40 und 70% Zink und/oder Aluminium und/oder Graphit und/oder Molybdändisulfid und/oder Ruß und/oder Eisenphosphid auf. Die Zusatzpigmente dienen zumindest z. T. zur Verbesserung bzw. zur Implementierung einer elektrischen Leitfähigkeit des Ausgangsgemenges, wodurch mit diesem Ausgangsgemenge ein Coil-Coating-Verfahren erst ermöglicht ist.

[0003] Bei diesem insbesondere in der metallverarbeitenden Industrie verwendeten Verfahren wird das Ausgangsgemenge auf ein Substrat, bevorzugt ein Bandblech, aufgetragen und ausgehärtet, wodurch dann dieses vorbeschichtet wird. Dadurch sind bspw. im Automobilbau Einsparung von Verfahrens- und Reinigungsschritten möglich, da es sich bei der Beschichtung um einen Korrosionsschutzprimer handeln kann, durch den das vorbehandelte Blech, z. B. aus Stahl, verzinktem und/oder anders vorbehandeltem Stahl oder aus Aluminium vor Korrosion geschützt ist. Die gewünschten vorbeschichteten Blechteile werden verformt, gestanzt, die erhaltenen Teile mittels diverser Verfahren wie Schweißen, Kleben, Nieten, Bördeln gefügt und anschließend das gefügte Teil, beispielsweise eine Fahrzeugkarosse oder Teile davon, der weiteren Beschichtung zugeführt.

[0004] Allerdings muß bei einem Ausgangsgemenge gemäß der DE 197 48 764 A1 in Kauf genommen werden, daß der Zusatz von Eisenphosphid die Gefahr der Phosphanentwicklung (PH_3), mit nicht unerheblicher Toxizität, im Falle von Hydrolyse und Verbrennung in sich trägt und Eisenphosphid zudem ein nicht unerheblicher Gesteinungspreis zugeordnet wird. Ferner besteht bei der Verwendung von umweltfreundlichem Wasser als Lösungsmittel stets die Gefahr einer Hydrolyse.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, das vorbekannte Ausgangsgemenge dahingehend weiterzuentwickeln, daß bei einem Coil Coating Verfahren ein wässrig basierendes oder zumindest wasserhaltiges Bindemittelsystem verwendet werden kann.

[0006] Die Aufgabe wird durch ein Ausgangsgemenge mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Durch die zumindest teilweise Ersetzung der aus der gattungsbildenden Schrift bekannten Zusatzpigmente durch die beanspruchten Zusatzpartikel sind die oben genannten Nachteile zumindest verringert und insbesondere beseitigt.

[0007] Ferner sind die beanspruchten Zusatzpartikel toxikologisch weniger bedenklich und weisen auch ein deutlich stabileres und damit besseres, meistens sogar metallisches Leitfähigkeitsverhalten auf. Bei einigen der beanspruchten Zusatzpartikel ist die gleichzeitige Anwesenheit eines unedlen Metalls, insbesondere Zink, für die Einstellung der korrosionsschützenden Eigenschaften der späteren aus dem erfindungsgemäßen Ausgangsgemenge hergestellten Beschichtung von Vorteil, bei anderen aber auch entbehrlich, um sowohl bezüglich elektrischem Leitvermögen als auch bezüglich korrosionsschützender Wirkung zu den geforderten bzw. zumindest vergleichbaren Resultaten zu gelangen. Unedle metallische Leiter neigen in der Regel zur Oxidaus-

bildung, was mit der Ausbildung von erhöhten Übergangswiderständen einher geht. Dies führt – je nach dem Ausbildungsgrad des Oxids – zur Abnahme des Leitvermögens und zu undefinierten Schwankungen im Leitvermögen und damit insbesondere zu verminderter Prozeß-Sicherheit beim Schweißen. Vorteilhaft ist deshalb die alleinige Anwendung einer Verbindung, die, ohne Zusatz eines unedlen metallischen Leiters, die geforderten Anforderungen erfüllt, wodurch zwangsläufig die Prozeß-Sicherheit erhöht wird. Dieser Anspruch kann mit der vorliegenden Erfindung bei günstiger Ausgestaltung erfüllt werden.

[0008] Des weiteren entwickeln sich beim Schweißen eines mit dem erfindungsgemäßen Ausgangsgemenge beschichteten Bleches keinerlei toxischen Gase wie bei der bekannten Verwendung von Phosphiden.

[0009] Für die Zusatzpartikel kommen neben den Verbindungen Borcarbid und Siliziumcarbid für den hier vorliegenden Anwendungsbereich die Übergangselemente Eisen, Mangan, Zirkon, Titan, Vanadium, Wolfram, und Molybdän und beispielsweise das Element Cer als Vertreter der Lanthanreihe, in verschiedenen, bevorzugt niederen Oxidationsstufen, in verschiedenen Verbindungen, die bevorzugt Oxide, Silicide, Carbide und Boride sind, in Frage.

[0010] Viele dieser Verbindungen treten auch als leitfähige Mischverbindungen (wie z. B. Eisen-titanoxid) oder gemischt in verschiedenen Oxidationsstufen auf (z. B. Fe_3O_4). Außerdem können vorteilhafte Mischungen der genannten Verbindungen untereinander und/oder vorteilhaft Mischungen mit Zinkpulver eingesetzt werden. Zink bietet neben elektrischem Leitvermögen in Bezug auf Korrosionsangriff zusätzlich kathodischen Schutz bereits bei relativ geringen Zusatzmengen und ist relativ preiswert, weist aber auch die vorgenannten Nachteile auf.

[0011] Einige der genannten Verbindungen weisen sogar ein herausragend gutes Leitvermögen im metallischen Bereich auf, selbst noch bei Partikelgrößen im Bereich von oder kleiner 1 μm , eingebettet in eine nichtleitende, beispielsweise Polymermatrix, solange die Perkolation der leitenden Partikel untereinander gewährleistet oder die Beschichtung bei Partikelgrößen im Bereich der angestrebten Schichtdicke zumindest in einer Richtung mit dem Träger elektrisch durchverbunden ist.

[0012] Allgemein muß ein relativ hoher Anteil an Zusatzpartikeln zugesetzt werden, wenn die Perkolation der Zusatzpartikel in der fertigen Beschichtung gewährleistet sein soll, orientierungsmäßig liegt der Anteil Bindemittel zu Zusatzpartikeln beispielsweise im Bereich von 1 : 2 oder 1 : 3, wobei diese Zahlenwerte sehr durch Dichte und Partikelgröße der eingesetzten Zusatzpartikel oder der Partikelmischung, aber auch stark durch das Bindemittel beeinflusst werden.

[0013] Ein negativer Einfluß, vergleichbar der Oxidausbildung bei den unedleren metallischen Leitern, der zu hohen Übergangswiderständen und schwer kontrollierbaren Leitwertschwankungen führt, ist bei den elektrisch leitenden Verbindungen vorteilhaft nicht zu beobachten. Für eine gleichmäßige Beschichtung müssen die Zusatzpartikel jedoch gut in das Bindemittel eingearbeitet werden, d. h. es wird eine weitgehend vollständige Umhüllung der Zusatzpartikel mit Lackharz angestrebt, wobei das Bindemittel im allgemeinen einen hochhohmigen Charakter aufweist, was zwangsläufig immer mit einem generell deutlich niedriger liegenden Leitvermögen der Beschichtung in Vergleich zur Leitfähigkeit der Zusatzpartikel alleine einher geht. Hieraus resultiert der Wunsch nach einem möglichst hohen elektrischen Leitvermögen der eingesetzten Zusatzpartikel, da sich diese Eigenschaft direkt günstig auf die Realisierbarkeit von hochleitfähigen und damit z. B. schweißbaren Beschichtun-

gen. auswirkt. Da der elektrische Widerstand in bekannter Weise mit ansteigender Schichtdicke zunimmt, ebenso bei Beschichtungen, werden letztendlich durch Verwendung von hochleitfähigen Zusatzpartikeln größere Schichtdicken als bisher bei einem vorgegebenen Widerstandsmaximalgrenzwert realisierbar. Die Möglichkeit, die Schichtdicke zu erhöhen, kann sich dann beispielsweise günstig auf den mit der Beschichtung erzielbaren Korrosionsschutz oder als Einsparmöglichkeit bei anderen Verfahrensschritten auswirken.

[0014] Entsprechend kann sich günstig auswirken, wenn das verwendete Bindemittel nicht hochohmig-isolierend sondern eine elektrische Eigenleitfähigkeit aufweist.

[0015] Geringe Partikelgrößen führen zu einer größeren Anzahl an Kontaktstellen bei der Perkolation und im Vergleich zu größeren Partikelgrößen zu einem höheren elektrischen Widerstand der fertigen Beschichtung. Da andererseits die Partikelgröße maximal im Bereich der angestrebten Schichtdicke liegen kann und, um ein Absetzen der Zusatzpartikel in der Beschichtungslösung zu vermeiden, tendenziell eher niedrig eingestellt werden muß, liegt die mögliche Bandbreite der Partikelgröße auf der Hand. Auch hieraus resultiert großes Interesse an einem möglichst hohen elektrischen Leitvermögen der verwendeten Zusatzpartikel.

[0016] Weiterhin besteht tendenziell Interesse an Zusatzpartikeln mit möglichst niedriger Dichte und damit höherem Volumen bei gleichen Gewichtsanteilen in der Beschichtungslösung. Perkolation findet dann früher statt, während ein Absetzen der Zusatzpartikel bei gleicher Partikelgröße dagegen vorteilhaft verzögert eintritt. Außerdem wird, gewichtsmäßig, weniger an Zusatzpartikeln verarbeitet, was ökonomisch wie ökologisch einwirkt, sowohl auf Materialbeschaffung als auf das Gewicht der fertigen Beschichtung, was letztendlich vorteilhaft in das Gewicht der fertigen Karosse eingeht. Zusätzlich verschiebt sich das Gewichtsverhältnis Bindemittel zu Leitfähigkeitszusatzpartikeln entsprechend der Dichte und Partikelgröße der Zusatzpartikel zugunsten des Bindemittels.

[0017] Für die Karosserieproduktion ist gemäß Stand der Technik zum Widerstandsschweißen eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit der Beschichtung erforderlich, die, neben Gewährleistung des angestrebten Korrosionsschutzes, als Mindestanforderung für ein Coil Coating verstanden wird. Für andere Anwendungen, z.B. Beschichtungen oder Teile kann dagegen ein geringeres elektrisches Leitvermögen ausreichend oder sogar erwünscht sein.

[0018] Weitere wichtige Kriterien sind die Umweltverträglichkeit, die Sicherstellung der chemischen Stabilität bei den jeweiligen Anwendungsbedingungen, ökonomische wie ökologische Betrachtungen und anderes. Alle die genannten Anforderungen können vorteilhaft mit der vorliegenden Erfindung erreicht werden.

[0019] Die bisher eingesetzten Beschichtungslösungen für Coil Coating-Anwendungen arbeiten wahrscheinlich nur in Bindemittelsystemen die kaum wässrig ausgestaltet sein können. Zusätze wie Zink Aluminium oder Eisenphosphid wären sonst pH-abhängig der Hydrolyse, Oxidation oder anderen chemischen Angriffen ausgesetzt, denen sie sich schwerlich widersetzen könnten. Unter den beanspruchten Zusatzpartikeln befinden sich dagegen Stoffe, die auch mit wässriger oder wasserhaltiger Beschichtungslösung, die neutral, sauer oder alkalisch ausgestaltet sein kann, verträglich sind. Da sie chemisch sehr inert sind, werden sie auch im Falle eines Korrosionsangriffs nicht verändert, d. h. sie beeinflussen im Sinne von unterstützen kaum den Verlauf der Korrosion, wirken vielleicht positiv ein, im Sinne einer Diffusionsbarriere. Als Bindemittel kommen für die genannten Zusatzpartikel demnach sowohl organisch- wie wässrig ba-

sierende wie wasserhaltige Systeme in Frage. Im Sinne einer ökologischen wie ökonomischen Lösung muß jedoch klar den wässrigen Systemen der Vorzug gegeben werden. Insofern ist die Anwendung der Zusatzpartikel beispielsweise in Verbindung mit dem in der DE 100 24 256.1 beschriebenen Bindemitteln zu empfehlen aber keineswegs darauf beschränkt.

[0020] Sinnvolle Ausgestaltungen der Erfindung sind den verbleibenden Ansprüchen entnehmbar. Im übrigen sind unterschiedliche Ausgangsgemenge in den nachfolgenden Beispielen angegeben.

Beispiele

Beispiel 1

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnter Novolak, (Firma Bakelite)
1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
45 g MoO₃, alternativ 15 g MoO₃ und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 2

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnter Novolak, (Firma Bakelite)
1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
45 g MoSi₂, alternativ 15 g MoSi₂ und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 3

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnter Novolak, (Firma Bakelite)
1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
45 g MoB, alternativ 15 g MoB und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 4

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnter Novolak, (Firma Bakelite)
1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
45 g MoB₂, alternativ 15 g MoB₂ und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 5

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnter Novolak, (Firma Bakelite)
1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
45 g Mo₂C, alternativ 15 g Mo₂C und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 6

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnter Novolak, (Firma Bakelite)
1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
45 g TiSi₂, alternativ 15 g TiSi₂ und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 7

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novolak, (Firma Bakelite)
 1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
 45 g TiB₂, alternativ 15 g TiB₂ und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 8

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novolak, (Firma Bakelite)
 1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
 45 g Fe₂B, alternativ 15 g Fe₂B und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 9

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novolak, (Firma Bakelite)
 1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
 45 g FeB, alternativ 15 g FeB und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 10

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novolak, (Firma Bakelite)
 1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
 5 g TiO, alternativ 15 g TiO und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

[0021] Das jeweilige Ausgangsgemenge wurde mit einem Rakelgerät auf Probebleche in variierender Schichtdicke aufgetragen und thermisch gehärtet. Anschließend wurde der elektrische Widerstand durch Blech und Beschichtung bestimmt. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde mit Elektroden gemessen, deren Auflageflächen die Dimensionen der Elektroden aufwiesen, wie sie bei einer elektrischen Punktschweißung eingesetzt werden.

[0022] Hierbei wurde festgestellt, daß mit den aus den erfindungsgemäßen Ausgangsgemengen hergestellten Beschichtungen die bei einer elektrischen Punktschweißung gestellten Anforderungen erfüllt werden.

[0023] Je nach Leitfähigkeit, Größe und Dichte der verwendeten Zusatzpartikel und Art des Bindemittels, Viskosität der Beschichtungslösung und dem Verhältnis Zusatzpartikel zu Bindemittelanteil können verschiedene Schichtdicken bis zum Erreichen des Grenzwertes realisiert werden. Die bei einem bestimmten geforderten Widerstandsmaximalwert erreichbaren Schichtdicken lagen im Bereich von 1 bis zu Werten über 20 µm.

[0024] Vergleichsmessungen an Beschichtungen gemäß dem Stand der Technik erreichten den Widerstandsmaximalwert oft schon bei geringeren Schichtdicken.

[0025] Die verwendeten Zusatzpartikel sind sinnvollerweise dahingehend ausgewählt, daß sie den wirtschaftlichen Aspekten und den Bedürfnissen des jeweiligen Anwendungsfall es genügen bzw. optimierte Eigenschaften, wie bspw. Partikelgröße, Konzentration, chemische Beständigkeit, elektrisches Leitvermögen, Dichte und/oder anderes, verliehen bekommen.

[0026] Ferner ist es zweckmäßig die verwendete Beschichtungslösung (Bindemittel und Formulierung) auf die zur Anwendung kommenden Zusatzpartikel und den An-

wendungsfall mit bestimmten Eigenschaften abzustimmen bzw. zu optimieren, so daß sie und die fertige Beschichtung bezüglich ihrer chemischen, physikalischen, ökonomischen und/oder ökologischen Eigenschaften möglichst vorteilhaft die jeweils gestellten Anforderung erfüllt.

[0027] Weiterhin wird günstigerweise die Viskosität der Beschichtungslösung, die Dichte und die Größe der Zusatzpartikel, die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Bindemittel und Zusatzpartikeln, das Verhältnis Zusatzpartikel zu Bindemittel, und die angestrebte Schichtdicke der fertigen Beschichtung im Hinblick auf den jeweiligen Anwendungsfall vorteilhaft aufeinander abgestimmt.

[0028] Für die Anwendung im Coil-Coating-Bereich wird eine möglichst hohe Eigenleitfähigkeit Partikelgröße und Korrosionsbeständigkeit auf den jeweiligen Trägermaterialien, bei möglichst niedriger Dichte und Konzentration der Zusatzpartikel angestrebt. Die Bindemittelformulierung ist vorteilhafterweise so ausgestaltet ist, daß die fertige, möglichst dünne, gleichmäßige und porenfreie Beschichtung eine maximale Haftung auch bei extremer Verformung und Beladung mit Zusatzpartikeln, bei guter Korrosionsbeständigkeit bzw. minimaler Durchlässigkeit auf den verschiedenen Trägermaterialien in verschiedenen Medien und Umweltbedingungen aufweist. Insbesondere gilt dies vor den Hintergrund einer stabilen Technologie und einer ausreichenden Berücksichtigung von Umweltschutzaspekten.

[0029] In vorteilhafter Weise kann die Erfindung auch auf die Herstellung leitfähiger Kunststoffteile angewendet werden.

Patentansprüche

1. Ausgangsgemenge für eine spätere organische Beschichtung wie Lacke, Folien, Grundierungen oder dgl. insbesondere für ein Coil-Coating-Verfahren, bei dem das Ausgangsgemenge auf ein Substrat, bevorzugt ein Bandblech, aufgetragen und dieses dadurch vorbeschichtet wird, dadurch gekennzeichnet,

daß das Ausgangsgemenge als Zusatzpartikel Borcarbid und/oder Siliziumcarbid und/oder Verbindungen von Übergangselementen und/oder Lanthaniden aufweist,

deren elektrische Leitfähigkeit bevorzugt im metallischen Bereich ($\sigma > 10^2 \text{ 1/}\Omega\text{cm}$ bis $\sigma < 10^7 \text{ 1/}\Omega\text{cm}$) angeordnet ist und

daß die Zusatzpartikel bei der späteren Beschichtung zumindest in einer Raumrichtung eine durchgehende körperliche Verbindung aufweisen.

2. Ausgangsgemenge nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangselement Eisen und/oder Mangan und/oder Zirkon und/oder Titan und/oder Molybdän und/oder Vanadium und/oder Wolfram in bevorzugt niederen Oxidationsstufen ist.

3. Ausgangsgemenge nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lanthanid Cer ist.

4. Ausgangsgemenge nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzpartikel Oxide und/oder Carbide und/oder Silicide und/oder Boride und/oder Kombinationen und/oder Mischverbindungen daraus sind.

5. Ausgangsgemenge nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsgemenge unedele Metalle in elementaren Zustand, bevorzugt Zink und/oder Aluminium aufweisen kann.